

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2002年11月6日
Date of Application:

出願番号 特願2002-322427
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP2002-322427]

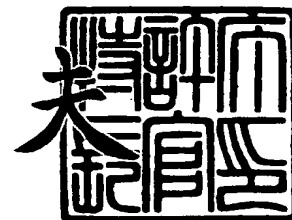
出願人 松下電器産業株式会社
Applicant(s):



2003年9月16日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康



出証番号 出証特2003-3075850

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033740178

【提出日】 平成14年11月 6日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 21/203
C23C 14/08
H31L 31/04
C01B 13/00

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 根上 卓之

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 橋本 泰宏

【発明者】

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式会社内

【氏名】 井上 浩伸

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

【識別番号】 110000040

【氏名又は名称】 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ

【代表者】 池内 寛幸

【電話番号】 06-6135-6051

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 139757

【納付金額】 21,000円

【その他】 国等の委託研究の成果に係る特許出願（平成 1 4 年度新エネルギー・産業技術総合開発機構「太陽光発電技術研究開発（先進太陽電池技術研究開発）」委託研究、産業活力再生特別措置法第 3 0 条の適用を受けるもの）

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0108331

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子デバイスおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 酸化物層を備える電子デバイスであって、
前記酸化物層が、II a 族元素と II b 族元素と III b 族元素とを含む酸化物からなることを特徴とする電子デバイス。

【請求項 2】 第 1 の電極層と、透光性の第 2 の電極層と、前記第 1 の電極層と前記第 2 の電極層との間に配置され光吸収層として機能する半導体層とを備え

、
前記酸化物層は前記半導体層と前記第 2 の電極層との間に配置されており、太陽電池として機能する請求項 1 に記載の電子デバイス。

【請求項 3】 前記酸化物に含まれる II a 族元素が、Be, Mg, Ca, Sr および Ba からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの元素であり、

前記酸化物に含まれる II b 族元素が Zn であり、

前記酸化物に含まれる III b 族元素が、B, Al, Ga および In からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの元素である請求項 1 または 2 に記載の電子デバイス。

【請求項 4】 前記酸化物中の III b 族元素の組成比が、前記酸化物中における II a 族元素の組成比と II b 族元素の組成比との合計よりも小さい請求項 3 に記載の電子デバイス。

【請求項 5】 前記酸化物中の II a 族元素の組成比が、前記酸化物中の II b 族元素の組成比よりも小さい請求項 3 または 4 に記載の電子デバイス。

【請求項 6】 前記酸化物が V b 族元素をさらに含む請求項 1 ないし 5 のいずれかに記載の電子デバイス。

【請求項 7】 前記半導体層が I b 族元素と III b 族元素と VI b 族元素とを主な構成元素とする半導体からなり、前記半導体層と前記酸化物層とが積層されている請求項 2 に記載の電子デバイス。

【請求項 8】 酸化物層を備える電子デバイスの製造方法であって、

II a 族元素の酸化物と II b 族元素の酸化物と III b 族元素の酸化物とを含む少

なくとも 1 つのターゲットを用いたスパッタリングによって前記酸化物層を形成する工程を含む電子デバイスの製造方法。

【請求項 9】 前記ターゲットが、II a 族元素の酸化物と II b 族元素の酸化物と III b 族元素の酸化物との焼結体である請求項 8 に記載の電子デバイスの製造方法。

【請求項 10】 希ガスおよび酸素を含む雰囲気中で前記スパッタリングを行う請求項 8 または 9 に記載の電子デバイスの製造方法。

【請求項 11】 水および重水から選ばれる少なくとも 1 つを含む雰囲気中で前記スパッタリングを行う請求項 8 ないし 10 のいずれかに記載の電子デバイスの製造方法。

【請求項 12】 窒素ガスを含む雰囲気中で前記スパッタリングを行う請求項 8 ないし 11 のいずれかの電子デバイスの製造方法。

【請求項 13】 前記スパッタリングが直流スパッタリングである請求項 8 ないし 12 のいずれかに記載の電子デバイスの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子デバイスおよびその製造方法に関し、特にたとえば太陽電池およびその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

II a 族元素と II b 族元素とを含む酸化物薄膜は、半導体として取り扱うことも可能であり、II a 族元素の含有率によって禁制帯幅を制御できることから、発光素子や太陽電池等のデバイスに有効である。なかでも、I b 族、III b 族と VI b 族元素からなる化合物半導体薄膜（カルコパイライト構造半導体薄膜）である CuInSe_2 (CIS)、あるいはこれに Ga を固溶した Cu(In,Ga)Se_2 (CIGS) を光吸収層に用いた薄膜太陽電池の CIGS 膜と接合する窓層（あるいはバッファ層と記述する場合もある）として、II a 族と II b 族元素からなる酸化物薄膜が好適である。以下の特許文献 1 で開示されている $\text{Zn}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}$

に代表されるII a 族元素およびII b 族元素の酸化物からなる酸化物薄膜（半導体薄膜）は、Mg等のII a 族元素の含有率を変化させることによってCIGS膜との伝導帯の整合を図ることが可能であることから、太陽電池の変換効率の高効率化に有効である。

【0003】

【特許文献1】

特開2000-323733号公報

【0004】

【発明が解決しようとする課題】

II a 族とII b 族元素からなる酸化物薄膜は禁制帯幅を制御できるが、II a 族は主に伝導帯レベルの変化を支配するため、価電子帯レベルを制御することは困難である。一方、電子デバイス、たとえば多重井戸構造の発光素子などに用いられる材料では、伝導帯レベルだけでなく価電子帯のレベルの制御も重要である。また、多様な電子デバイスの機能を実現するには、導電率（キャリア濃度）の制御が要求される場合がある。

【0005】

また、太陽電池の窓層として要求されるII a 族元素およびII b 族元素の酸化物からなる酸化物薄膜（半導体薄膜）は、絶縁性あるいは高抵抗であるため、製造方法として高周波スパッタ法を用いる必要がある。一般的に、絶縁層あるいは高抵抗膜を高周波スパッタ法で形成する場合、成膜速度が遅いという欠点がある。特に、太陽電池は大面積で高速に製造することが要求されるため、窓層を形成する工程の速度が太陽電池製造工程を律速する可能性があり、生産能力を制限する要因となる。

【0006】

このような状況に鑑み、本発明は、新規な酸化物層を備える電子デバイスおよびその製造方法を提供することを目的とする。

【0007】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するため、本発明の電子デバイスは、酸化物層を備える電子デ

バイスであって、前記酸化物層が、II a 族元素とII b 族元素とIII b 族元素とを含む酸化物からなることを特徴とする。

【0008】

上記電子デバイスは、第1の電極層と、透光性の第2の電極層と、前記第1の電極層と前記第2の電極層との間に配置され光吸収層として機能する半導体層とを備え、前記酸化物層は前記半導体層と前記第2の電極層との間に配置されており、太陽電池として機能するものであってもよい。

【0009】

上記電子デバイスでは、前記酸化物に含まれるII a 族元素が、Be, Mg, Ca, Sr およびBa からなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であり、前記酸化物に含まれるII b 族元素がZnであり、前記酸化物に含まれるIII b 族元素が、B, Al, Ga およびIn からなる群より選ばれる少なくとも1つの元素であってよい。このような酸化物を用いることによって、酸化物層の禁制帯幅、伝導帯レベルおよび価電子帯レベルを制御することができる。

【0010】

上記電子デバイスでは、前記酸化物中のIII b 族元素の組成比が、前記酸化物中におけるII a 族元素の組成比とII b 族元素の組成比との合計よりも小さくてもよい。この構成によれば、酸化物層が2相以上の相に分離することを抑制できる。

【0011】

上記電子デバイスでは、前記酸化物中のII a 族元素の組成比が、前記酸化物中のII b 族元素の組成比よりも小さくてもよい。この構成によれば、酸化物層が2相以上の相に分離することを抑制できる。

【0012】

上記電子デバイスでは、前記酸化物がV b 族元素をさらに含んでもよい。この構成によれば、酸化物層の導電率を容易に制御できる。

【0013】

上記電子デバイスでは、前記半導体層がI b 族元素とIII b 族元素とVI b 族元素とを主な構成元素とする半導体からなり、前記半導体層と前記酸化物層とが積

層されていてもよい。

【0014】

また、本発明の製造方法は、酸化物層を備える電子デバイスの製造方法であって、IIa族元素の酸化物とIIb族元素の酸化物とIIIb族元素の酸化物とを含む少なくとも1つのターゲットを用いたスパッタリングによって前記酸化物層を形成する工程を含む。

【0015】

上記製造方法では、前記ターゲットが、IIa族元素の酸化物とIIb族元素の酸化物とIIIb族元素の酸化物との焼結体であってもよい。

【0016】

上記製造方法では、希ガスおよび酸素を含む雰囲気中で前記スパッタリングを行ってもよい。この構成によれば、抵抗率が高い酸化物層を形成できる。

【0017】

上記製造方法では、水および重水から選ばれる少なくとも1つを含む雰囲気中で前記スパッタリングを行ってもよい。この構成によれば、酸化物層の禁制帯幅よりもエネルギーが小さい光が酸化物層を透過する率を高めることができる。

【0018】

上記製造方法では、窒素ガスを含む雰囲気中で前記スパッタリングを行ってもよい。この構成によれば、酸化物層の抵抗率を容易に制御できる。

【0019】

上記製造方法では、前記スパッタリングが直流スパッタリングであってもよい。この構成によれば、酸化物層を高速に形成できる。

【0020】

【発明の実施の形態】

以下、本発明の実施の形態について図面を参照しながら説明するが、本発明はここで記述する実施の形態のみに限定されるものではない。

【0021】

(実施形態1)

実施形態1では、まず、本発明で用いられる酸化物薄膜（酸化物層）を構成す

る酸化物（以下、実施形態1の酸化物という場合がある）の一例について説明する。実施形態1の酸化物は、IIa族元素とIIb族元素とIIIb族元素とを含む酸化物である。IIa族元素には、Be, Mg, Cr, SrおよびBaからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素（以下、元素Lという場合がある）を用いることができる。また、IIb族元素には、ZnおよびCdからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素（以下、元素Mという場合がある）を用いることができ、たとえばZnを用いることができる。また、IIIb族元素には、B, Al, GaおよびInからなる群より選ばれる少なくとも1つの元素（以下、元素Rという場合がある）を用いることができる。実施形態1の酸化物では、酸素を除く主要な構成元素はIIa族元素とIIb族元素とIIIb族元素であり、通常、酸素、IIa族元素、IIb族元素およびIIIb族元素以外の元素の含有量は、0.1原子%以下である。

【0022】

以下に、本発明の酸化物について具体例を挙げて説明する。本発明の酸化物は、たとえば、上述した元素L、元素Mおよび元素Rを含む酸化物であり、組成式 $M_xL_yR_zO$ で表される酸化物である。ここで、X、YおよびZは、 $0 < X < 1$ 、 $0 < Y < 1$ 、 $0 < Z < 1$ を満たす数値である。通常、 $2X + 2Y + 3Z$ の値は2に等しいか2の近傍である。 $2X + 2Y + 3Z$ の値は、酸素の欠損などによって2の近傍で変化する。ここで、IIa族元素Lの組成比は、IIb族元素Mの組成比よりも小さいことが好ましい（すなわち $X > Y$ ）。また、IIIb族元素Rの組成比は、IIa族元素Lの組成比とIIb族元素Mの組成比との合計よりも小さいことが好ましい（すなわち、 $Z < (X + Y)$ ）。たとえば、 $0.4 < X < 1$ 、 $0 < Y < 0.6$ 、 $0 < Z < 0.2$ を満たすX、YおよびZを適用できる。

【0023】

上記組成式 $M_xL_yR_zO$ で表される酸化物の具体例としては、たとえば、 $Zn_xMg_yAl_zO$ 、 $Zn_xMg_yGa_zO$ 、 $Zn_xMg_yIn_zO$ 、 $Zn_xMg_yB_zO$ が挙げられる。なお、 $(Zn, Cd)_xMg_yAl_zO$ や $Zn_x(Be, Mg)_yAl_zO$ や $Zn_xMg_y(Al, Ga)_zO$ のように、元素L、元素Mおよび元素Rは、それぞれ、複数の元素であってもよい。さらに、これらの酸化物に、微量のVb族

元素（たとえばN、P、またはNおよびP）を添加してもよい（たとえば、 $Zn_xMg_yAl_zO:N$ ）。Vb族元素の添加量は、通常1原子%以下である。

【0024】

以下に、本発明で用いられる酸化物の特性の一例として、IIa族元素にMgを用い、IIb族元素にZnを用い、IIIb族元素にAlを用いた酸化物の特性について説明する。まず、Alを1原子%含んだ酸化物（ $Zn_{1-x}Mg_x$ ） $0.97Al_0.02O$ からなる酸化物薄膜について説明する。図1に、Mgの含有率xに対する（ $Zn_{1-x}Mg_x$ ） $0.97Al_0.02O$ 薄膜のバンド構造の変化を示す。図1に示すように、Mgの含有率xが増加するにつれて禁制帯幅 E_g が増加する。一方、 $x=0$ である $Zn_{0.97}Al_0.02O$ の伝導帯レベルに対し、xが増加するにつれて伝導帯レベルが上昇する（真空準位に近づく）。また、xが0.06までは価電子帯レベルは変化しないが、 $x=0.17$ になると価電子帯レベルも上昇する。このようなAlを1原子%程度含んだ系では、価電子帯レベルがほとんど変化しない。たとえば、ZnO層と（ $Zn_{1-x}Mg_x$ ） $0.97Al_0.02O$ 層とからなる多重量子井戸を形成しても、井戸となるZnO層の価電子帯でのホールの閉じこめ効果が生じないため、たとえば、量子井戸レーザの発振効率が低減する。これに対し、 $Zn_xMg_yAl_zO$ 薄膜においては、Alの含有率を変化させることによって価電子帯レベルを下げる（真空準位から遠ざける）ことができる。たとえば、Alを5原子%含有すると価電子帯レベルは約0.1 eV下がる。したがって、ZnO層と $Zn_{0.80}Mg_{0.05}Al_{0.10}O$ とからなる量子井戸構成では、ZnO層において、伝導帯による電子の閉じこめ効果と価電子帯によるホールの閉じこめ効果とが生じる。

【0025】

なお、 $Zn_xMg_yAl_zO$ 膜において、IIa族元素であるMgの組成比がIIb族元素であるZnの組成比よりも多い場合（ $y > x$ ）、ZnOの結晶相とMgOの結晶相の2つの相に分離することがある。このような場合には、キャリアの輸送障壁等が生じ、電子デバイスの性能を劣化させる場合がある。従って、IIa族元素の組成比は、IIb族元素の組成比よりも小さい（ $x > y$ ）構成が好ましい。

【0026】

また、 $Zn_xMg_yAl_zO$ 膜においてAlの組成比が、Znの組成比とMgの組成比の合計よりも小さい構成 ($z < (x + y)$) では、 ZnO を基本とした構造の単相化合物において、Alの価電子がZnおよびMgの価電子よりも多いことによる導電率の向上が可能となる。 $Zn_xMg_yAl_zO$ の禁制帯幅は広いので、紫外域の光も透過する。従って、このような酸化物を用いることによって、透過波長範囲の広い低抵抗の透明導電膜が得られる。

【0027】

低抵抗 $Zn_xMg_yAl_zO$ 膜においてAlの含有率によってキャリア濃度を制御することは困難な場合がある。これに対し、酸素よりも価電子の少ないVb族元素であるNやPを微量にドーピングする場合には、そのドーピング量によってキャリア濃度を制御することが容易となる。従って、このような酸化物を用いることによって、透明なトランジスタ等の電子デバイスに好適なn形半導体薄膜が得られる。

【0028】

以上説明したように、実施形態1の酸化物からなる酸化物層は、電子デバイスの透明導電膜または半導体薄膜として適用可能である。

【0029】

(実施形態2)

実施形態2では、本発明の電子デバイスの一例として、太陽電池の一例について説明する。

【0030】

実施形態2の太陽電池について、図2に断面図を示す。図2を参照して、実施形態2の太陽電池10は、基板11と、基板11上に順に堆積された、裏面電極(第1の電極層)12、半導体層13、酸化物層14および透明導電膜(第2の電極層)15と、透明導電膜15上に形成された取り出し電極16とを含む。なお、これらの層の他に、さらに他の層を備えてもよい。たとえば、半導体層13と酸化物層14との間に、第2の半導体層を設けてもよい。

【0031】

基板11には、たとえば、ガラス、ステンレス、ポリイミド等を用いることが

できる。さらに、表面に絶縁膜を形成したステンレス基板やガラス基板を用いてもよい。なかでも、ステンレススチールは、基板厚さを薄くしても強度を有しており、好適である。

【0032】

裏面電極 12 は、導電性の材料で形成でき、たとえば、Mo からなる金属膜を用いることができる。

【0033】

半導体層 13 は光吸収層として機能する層であり、たとえば、I b 族元素と II b 族元素と VI b 族元素とを主要な構成元素とするカルコパイライト構造半導体（以下、I-III-VI 族化合物半導体という場合がある）で形成できる。カルコパイライト構造半導体は、光吸収係数が大きく、 $2\mu\text{m}$ 以下の膜厚で太陽光を十分に吸収できるため、太陽電池の光吸収層として好適である。I b 族元素には、たとえば Cu を用いることができる。III b 族元素には、たとえば、In および Ga からなる群より選ばれる少なくとも 1 つの元素を用いることができる。VI b 族元素には、Se および S から選ばれる少なくとも 1 つの元素を用いることができる。半導体層 13 は、たとえば I b 族元素と III b 族元素と VI 族元素の組成比がほぼ 1 : 1 : 2 である p 形の半導体で形成でき、たとえば、 CuInSe_2 、 Cu(In, Ga)Se_2 、またはこれらの Se の一部を S（硫黄）で置換した半導体などで形成できる。

【0034】

また、半導体層 13 と酸化物層 14 との間に第 2 の半導体層を配置する場合には、この第 2 の半導体層は、たとえば、半導体層 13 とは組成比が異なる I-II-III-VI 族化合物半導体で形成できる。なかでも、I b 族元素と III b 族元素と VI b 族元素の組成比がほぼ 1 : 3 : 5 である欠陥スタナイト構造半導体は n 形伝導を示す場合があり、p 形伝導を示す I-III-VI 族化合物半導体（半導体層 13）と擬ホモ p-n 接合を形成できるため太陽電池に好適である。

【0035】

また、第 2 の半導体層は、たとえば、II b 族元素をドーピングした I-III-VI 族化合物半導体で形成することもできる。I b 族元素と III b 族元素と VI b 族元

素をほぼ 1 : 1 : 2 の組成比で含むカルコパイライト構造半導体は p 形伝導を示すが、これに II b 族元素をドーピングすることで n 形となる。従って、このような n 形の第 2 の半導体層と p 形である半導体層 13 とを用いることによってホモ p n 接合を形成でき、太陽電池の高電圧化が可能となる。また、半導体層 13 を I - III - VI 族化合物半導体で形成した場合、第 2 の半導体層は、半導体層 13 とは V I b 族元素のみが異なる I - III - VI 族化合物半導体で形成してもよい。たとえば、光吸収層となる半導体層 13 に I b 族元素と III b 族元素と VI b 族元素とからなる CuInSe_2 層を用いた場合、第 2 の半導体層として VI b 族元素のみが異なる CuInS_2 層を用いることができる。この時、 CuInSe_2 よりも CuInS_2 の方が禁制帯幅が広く、価電子帯レベルが深い（真空準位から遠い）ため、両者の界面にはホールに対する障壁（ホールバリア）が形成される。このホールバリアによって CuInS_2 層表面（界面）での再結合が低減することから太陽電池の高効率化に好適である。なお、第 2 の半導体層は、上述した 3 つの例を組み合わせ形成してもよい。

【0036】

窓層として機能する酸化物層 14 には、実施形態 1 で説明した酸化物層を用いることができる。たとえば、 $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Ga}_z\text{O}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{In}_z\text{O}$ 、 $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{B}_z\text{O}$ といった組成式で表される酸化物を用いることができる。実施形態 1 で説明したように、これらの組成式において、 x 、 y および z は、 $0 < x < 1$ 、 $0 < y < 1$ 、 $0 < z < 1$ 、 $2X + 2Y + 3Z \approx 2$ を満たす（以下の組成式においても同様である）。なお、 $(\text{Zn}, \text{Cd})_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}$ や $\text{Zn}_x(\text{Be}, \text{Mg})_y\text{Al}_z\text{O}$ や $\text{Zn}_x\text{Mg}_y(\text{Al}, \text{Ga})_z\text{O}$ といった酸化物のように、II b 族元素、II a 族元素および III b 族元素の少なくとも 1 つに複数の元素を用いた酸化物を用いることもできる。また、たとえば、これらに微量の V b 族元素をドーピングした酸化物、たとえば $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O} : \text{N}$ 等を用いることもできる。半導体層 13 に I b 族元素と III b 族元素と VI b 族元素をほぼ 1 : 1 : 2 の組成比で含むカルコパイライト構造半導体（たとえば上述の半導体）を用いる場合、酸化物層 14 として、特に、 $\text{Zn}_{0.87}\text{Mg}_{0.10}\text{Al}_{0.02}\text{O}$ 、 $\text{Zn}_{0.77}\text{Mg}_{0.13}\text{Ga}_{0.06}\text{O}$ などを用いることが好ましい。

【0037】

ここで、IIa族元素とIIb族元素とIIIb族元素を含む酸化物は、金属元素の組成比や、酸素の欠損量や、微量にドーピングするVb族元素（たとえばNやP）のドーピング量を変化させることによって、その導電率を制御できる。その結果、低抵抗の酸化物層から絶縁に近い高抵抗の酸化物層まで、さまざまな抵抗値の酸化物層が得られる。従って、太陽電池の高効率化に適した窓層を提供することができる。

【0038】

透明導電膜15は、透光性を有する導電性の材料で形成でき、たとえば、ITO ($\text{In}_2\text{O}_3:\text{Sn}$)、 $\text{ZnO}:\text{B}$ 、 $\text{ZnO}:\text{Al}$ 、または $\text{ZnO}:\text{Ga}$ からなる膜を用いることができる。また、これらの膜を2つ以上積層した積層膜を用いることもできる。

【0039】

取り出し電極16には、たとえば、NiCr膜あるいはCr膜と、Al膜あるいはAg膜とを積層した金属膜を用いることができる。

【0040】

次に、太陽電池10の製造方法の一例について説明する。

【0041】

まず、たとえば、スパッタ法や蒸着法によって、基板11上に裏面電極12を形成する。その後、たとえば、蒸着法やセレン化法によって半導体層13を形成する。セレン化法を用いる場合、IIb族元素とIIIb族元素からなる金属膜をスパッタ法によって形成した後、この金属膜を、VIb族元素を含むガス（たとえば H_2Se ）の雰囲気中で熱処理することによって半導体層13を形成できる。

【0042】

その後、たとえば、実施形態3で説明する製造方法によってIIa族元素とIIb族元素とIIIb族元素とを含む酸化物からなる酸化物層14を形成する。その後、たとえば、スパッタ法によって、酸化物層14の上に透明導電膜15を形成する。その後、たとえば、蒸着法や印刷法によって、取り出し電極16を形成する。なお、たとえば、半導体層13上にIIb族元素またはVIb族元素を蒸着するこ

とによって、半導体層 13 の表面に II b 族元素または VI b 族元素をドーピングしてその部分を第 2 の半導体層に変化させ、半導体層 13 と酸化物層 14 との間に第 2 の半導体層を形成してもよい。このようにして、太陽電池 10 を形成できる。

【0043】

本発明の太陽電池では、II a 族元素と II b 族元素と III b 族元素とを含む酸化物を用いて酸化物層 14 を形成している。したがって、酸化物層 14 の金属元素の組成比や酸素欠損量や微量にドーピングする V b 族元素のドーピング量を変化させることによってその導電率を低抵抗から絶縁に近い高抵抗まで制御できる。従って、太陽電池の高効率化に適した窓層を提供することができる。また、本発明によれば、酸化物層 14 中の III b 族元素の含有率を変化させることによって、その価電子帯レベルを制御できることから、半導体層 13 と酸化物層 14 との界面での再結合を低減することができ、太陽電池の開放電圧を増加させることができる。

【0044】

なお、本発明の電子デバイスは太陽電池に限らず、実施形態 1 で説明した酸化物層を用いることが好ましい電子デバイスであればよい。このような電子デバイスとして、たとえば発光ダイオード、レーザ、薄膜トランジスタが挙げられる。

【0045】

(実施形態 3)

実施形態 3 では、実施形態 1 および 2 で説明した酸化物薄膜（酸化物層）の製造方法の一例について説明する。

【0046】

実施形態 3 の製造方法では、スパッタ法によって酸化物薄膜を製造する。ターゲットとして、たとえば、II a 族元素の酸化物と II b 族元素の酸化物と III b 族元素の酸化物を含む酸化物焼結体を用いることができる。酸化物焼結体は、II a 族元素の酸化物粉体と II b 族元素の酸化物粉体と III b 族元素の酸化物粉体とを所定の比率で混合した後に焼結することにより作製することができる。たとえば、 MgO と ZnO と Al_2O_3 とをモル比で 10 : 88 : 2 で混合する。このモル比の酸化物焼結体は導電性を有する。ここで、焼結体は単相の $Zn_xMg_yAl_zO$ である必要はない。

【0047】

上記のターゲットは、減圧可能なチャンバ内に配置される。ターゲットに対向する位置には、酸化物層が形成される基板が配置される。そして、酸化物焼結体のターゲットを水冷しながら、たとえばAr等の希ガス雰囲気中でプラズマを励振すると、Arイオンがターゲットに衝突し、酸化物粒子が飛翔し、基板上に酸化物薄膜が形成される。ここで、酸化物焼結体が導電性を有する場合には、直流スパッタ法を用いることができる。また、酸化物焼結体が高抵抗あるいは絶縁体である場合には、高周波スパッタ法を用いることができる。

【0048】

ターゲットが導電性を有する場合、直流スパッタ法を用いることが好ましい。また、ターゲットが絶縁性である場合、高周波スパッタ法を用いることができる。ターゲットに印加するパワーについては特に限定はなく、ターゲットの大きさやチャンバ内の圧力に応じて設定される。

【0049】

また、スパッタ雰囲気として希ガスに加えて酸素ガスを導入すると、酸素の分圧（ガス比）を変化させることによって、酸化物薄膜の導電率を制御することができる。たとえば、酸化物焼結体ターゲットが低抵抗であっても、Arに対する酸素のガス比を高くすることによって、得られる酸化物薄膜を絶縁に近い高抵抗膜とすることができる。

【0050】

また、スパッタ雰囲気として、希ガス（および酸素ガスなど）に加えて水あるいは重水を導入すると、還元雰囲気となり、酸化物薄膜の導電率が向上する。

【0051】

また、スパッタ雰囲気として、希ガス（および酸素ガスなど）に加えて窒素を導入すると、窒素の分圧（ガス比）を変化させることによって、酸化物薄膜の導電率を制御できる。窒素が混入すると酸化物薄膜は高抵抗化する。たとえば、低抵抗の酸化物焼結体を用いる場合、スパッタガス雰囲気中の窒素の分圧によって酸化物薄膜に混入する窒素量を制御できるため、導電率の精密な制御が可能である。従って、太陽電池や発光デバイス等に好適なキャリア濃度を有する酸化物薄

膜を提供できる。

【0052】

なお、ここでは、II a 族元素とII b 族元素とIII b 族元素とを含む単一の酸化物焼結体をターゲットに用いた製造方法について説明したが、2つ以上のターゲットを用いたスパッタ法によって酸化物薄膜を形成してもよい。この場合、II a 族元素の酸化物とII b 族元素の酸化物とIII b 族元素の酸化物は、いずれかのターゲットに含まれていればよい。たとえば、II a 族元素の酸化物のターゲットとII b 族元素の酸化物のターゲットとIII b 族元素の酸化物のターゲットからなる3元ターゲットを同時にスパッタすることによって、実施形態1および2の酸化物薄膜を形成してもよい。この場合、3つのターゲットへ印加する電力を変化させることによって、II a 族元素とII b 族元素とIII b 族元素の組成比を広範囲に制御できる。また、たとえば、II a 族元素からなる酸化物ターゲットと、II b 族およびIII b 族元素を含む酸化物ターゲットの2元ターゲットを同時にスパッタすることによっても実施形態1および2の酸化物薄膜を形成できる。この場合、たとえばII b 族元素とIII b 族元素とを含む酸化物のターゲットであるZnO:Al₂O₃やZnO:Ga₂O₃等は低抵抗であるため、直流スパッタ法を使用することが可能である。

【0053】

実施形態3の製造方法によれば、所望の導電率を有し、II a 族元素とII b 族元素とIII b 族元素を含む酸化物からなる酸化物薄膜を製造できる。

【0054】

【実施例】

以下、実施例を用いて本発明をより具体的に説明する。

【0055】

(実施例1)

実施例1では、実施形態1で説明した酸化物薄膜を実施形態3の方法で製造した一例について説明する。

【0056】

酸化物焼結体からなるターゲットを真空容器内に設置し、ターゲットに対向す

るようにガラス基板を配置した。酸化物焼結体は、 MgO と ZnO と Al_2O_3 の粉末をモル比で10:88:2で混合した後、その混合物を焼結することによって作製した。この酸化物焼結体は導電性を有していた。次に、真空容器内に Ar ガスと O_2 ガスとを導入し酸化物ターゲットに直流電圧を印加することによって放電を発生させ、ガラス基板上に酸化物薄膜を堆積させた。このとき、ガス圧力を1Paとし、印加した直流電力は1kWとした。酸化物薄膜の作製時には、ガラス基板の保持台を水冷し、ガラス基板の温度を室温程度とした。実施例1では、 Ar ガスと O_2 ガスの流量比を変化させて、数種類の酸化物薄膜を作製した。得られた酸化物薄膜については、シート抵抗を測定した。

【0057】

図3に、 Ar ガスと O_2 ガスの流量比に対する酸化物薄膜($Zn_{0.86}Mg_{0.10}Al_{0.04}O$)のシート抵抗の変化を示す。ここで、酸化物薄膜の膜厚は流量比に依らずほぼ $1.0\mu m$ であった。 O_2 ガスの流量比の増加に伴ってシート抵抗が増加した。酸化物薄膜の膜厚が全て同じであることから、シート抵抗の変化は酸化物薄膜の抵抗率の変化に対応する。これらの結果から、 O_2 の流量比を変化させることによって、酸化物薄膜の導電率を制御できることがわかった。

【0058】

また、上記スパッタガスにさらに H_2O を導入したスパッタガス(流量比で、 H_2O ガス/ Ar ガス=0.04)を用いることによって、 O_2 ガス/ Ar ガス流量比が0.02以下の場合に、シート抵抗が約 $10\Omega/\square$ の低抵抗 $Zn_xMg_yAl_zO$ 膜が得られた。従って、 H_2O をスパッタガスに導入することによって、 O_2 流量比の広い範囲で低抵抗 $Zn_xMg_yAl_zO$ 膜を形成でき、その結果、 O_2 流量の不均一性に基づく導電率の面内不均一性を抑制することが可能となる。つまり、大面積における酸化物薄膜のシート抵抗の均一性と、その再現性が向上する。

【0059】

また、上記スパッタガスの O_2 ガスと Ar ガスとの流量比を0.001に固定し、これにさらに N_2 ガスを導入して酸化物薄膜を作製した。この場合、 N_2 ガス/ Ar ガスの流量比が0.1になるまでは、 N_2 ガスの流量比に対数比例して酸

化物薄膜のシート抵抗が約 $10\ \Omega/\square$ から $10\ k\ \Omega/\square$ まで増加することが観察された。これは、微量にドーピングされた V b 族元素である窒素が、III b 族元素や酸素欠損によるドナーを補償するためであると考えられる。O₂ガスと Ar ガスの流量比よりも 1桁高い流量比で N₂ガスを導入することによってシート抵抗が制御できることから、導電率（キャリア濃度）の精密な制御が可能である。従って、本発明によれば、電子デバイスに好適な透明酸化物薄膜を提供できる。

【0060】

なお、本実施例では、酸化物焼結体の III b 族元素として Al を用いたが、Ga や In を用いても同様の結果が得られる。また、酸化物焼結体の II a 族元素として Mg を用いたが、Be、Ca、Sr、Ba を用いても同様の結果が得られる。また、本実施例の H₂O の代わりに D₂O を用いても同様の結果が得られる。この場合は、D₂Oの方がプラズマの電子温度が低くなるため、形成する酸化物薄膜に与えるダメージが低減できるという効果がある。また、本実施例では、V b 族元素として窒素を用いたが、たとえば、酸化物焼結体に P₂O₅等の V b 族元素からなる酸化物粉末を添加してドーピングする方法でも同様な効果が得られる。

【0061】

（実施例 2）

実施例 2 では、実施形態 1 の酸化物薄膜を実施形態 3 の方法で製造した別の一例について説明する。

【0062】

実施例 1 と同様に、酸化物焼結体からなるターゲットを真空容器内に設置し、ターゲットに対向するようにガラス基板を配置した。酸化物焼結体は、MgO 粉末と ZnO 粉末と Ga₂O₃粉末とを焼結することによって作製した。このとき、MgO と ZnO のモル比をほぼ 1 : 9 に固定して、Ga₂O₃粉末の添加量を変化させた。実施例 2 では、O₂ガスと Ar ガスの流量比を 0.001 に固定し、実施例 1 と同じ条件で直流スパッタを行い、Zn_xMg_yGa_zO（x : y = 9 : 1）膜を作製した。そして、Ga₂O₃粉末の添加量が異なるターゲットを用いて複数の Zn_xMg_yGa_zO 膜を形成した。

【0063】

図4に、酸化物焼結体への Ga_2O_3 の添加量（モル比）に対する、導電率および禁制帯幅の変化を示す。 Ga_2O_3 のモル比が3%以下の範囲では、導電率は Ga_2O_3 の添加量に伴って増加した。そして、モル比が3%または5%で最も高い導電率を示した。 Ga_2O_3 のモル比を10%まで増加させると逆に導電率は低下した。従って、低抵抗 $Zn_xMg_yGa_zO$ 膜を得るには、ターゲットに用いられる酸化物焼結体に添加する Ga_2O_3 のモル比を約3～5%とすることが適当である。

【0064】

一方、 Ga_2O_3 のモル比が1%のターゲットに比べ、モル比が2%のターゲットを用いると、得られる酸化物薄膜の禁制帯幅は若干拡大した。また、モル比が2%～5%の範囲では、 Ga_2O_3 の添加量に依存せず、禁制帯幅はほぼ一定となった。モル比が10%となるまで Ga_2O_3 の添加量を増加させると、禁制帯幅は拡大した。モル比が5%以下の場合には、 Ga_2O_3 がドーパントとして作用するために禁制帯幅はほとんど変わらないと考えられる。一方、モル比が10%となるまで Ga_2O_3 の添加量を増加させると、 $Zn_xMg_yGa_zO$ 薄膜のバンド構造における価電子帯レベルが真空準位に対して深くなるため、禁制帯幅が拡大すると考えられる。

【0065】

また、 Ga_2O_3 をモル比で25%以上添加した酸化物焼結体のターゲットを用いて $Zn_xMg_yGa_zO$ 膜を作製した。この場合、 $z > 0.5$ となるが、形成された膜をX線回折測定したところ、 ZnO を基本とした構造に基づく回折ピークと、 $ZnGa_2O_4$ を基本とした構造に基づく回折ピークとが観測された。つまり、形成された膜には2つの化合物相が混在していることがわかった。従って、単相の $Zn_xMg_yGa_zO$ 膜は形成できなかった。

【0066】

また、 MgO 粉末のモル比が ZnO 粉末のモル比より多い酸化物焼結体ターゲット、具体的には、 $MgO : ZnO = 6 : 4$ （モル比）のターゲットを作製して $Zn_xMg_yGa_zO$ 膜を作製した。この膜についてX線回折測定を行ったところ、 ZnO を基本とした構造に基づく回折ピークと、 MgO を基本とした構造に基

づく回折ピークとが観測され、膜中に2つの化合物相が混在していることがわかった。従って、単相の $Zn_xMg_yGa_zO$ 膜は形成できなかった。

【0067】

実施例2の方法では、ターゲットに用いる酸化物焼結体の組成比によって、形成される酸化物薄膜の導電率と禁制帯幅とを制御できた。このように、本発明によれば、太陽電池や発光素子等の電子デバイスに好適な透明酸化物薄膜を提供できる。

【0068】

なお、実施例2では、 Zn と Mg と Ga とを含む単一のターゲットを用いた製造方法について説明した。しかし、たとえば、 MgO ターゲットと ZnO ターゲットと Ga_2O_3 ターゲットの3元ターゲットを同時にスパッタすることによっても、同様の $Zn_xMg_yGa_zO$ 薄膜を形成できる。この場合、3つのターゲットは、絶縁体であるため高周波スパッタ法を用いる必要がある。また、たとえば、 MgO ターゲットと $ZnO:Ga_2O_3$ ターゲットの2元ターゲットを用いた同時スパッタ法でも、同様の $Zn_xMg_yGa_zO$ 薄膜を形成できる。この場合、 $ZnO:Ga_2O_3$ は低抵抗であるため、直流スパッタ法を使用することが可能である。したがって、 MgO ターゲットを用いた高周波スパッタ法と、 $ZnO:Ga_2O_3$ を用いた直流スパッタ法とを同時に行って酸化物薄膜を形成することが可能である。

【0069】

(実施例3)

実施例3では、実施形態2の太陽電池を製造した一例について説明する。

【0070】

図5を参照しながら形成方法を説明する。基板21としてソーダライムガラスを用いた。この基板21の上にスパッタ法で裏面電極（第1の電極層）22となる Mo 膜を形成した。 Mo 膜の膜厚は約 $0.4\mu m$ とした。次に、光吸収層となる半導体層23として $Cu(In,Ga)Se_2$ (CIGS)薄膜を蒸着法で形成した。CIGS膜の膜厚は約 $2\mu m$ とした。次に、このCIGS膜を加熱しながらCIGS膜の表面に Zn を蒸着して拡散させ、CIGS膜の表面に Zn をド

ープした。これによって、半導体層 23 の表面に、第 2 の半導体層 23b となる $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2:\text{Zn}$ 層を形成した。Zn の拡散深さは約 50 nm であった。次に、 $\text{Cu}(\text{In}, \text{Ga})\text{Se}_2:\text{Zn}$ 層の上に、酸化物層 24 として、実施例 1 と同様の方法で $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}$ ($x:y:z=0.86:0.10:0.04$) からなる膜を形成した。ただし、実施例 1 とは異なり、ガス圧は 2.5 Pa とし、 O_2 ガスと Ar ガスとの流量比は 0.02 に設定した。形成した $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}$ 膜の膜厚は約 0.1 μm であった。図 3 から明らかなように、この $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}$ は絶縁に近い高抵抗膜である。その後、透明導電膜（第 2 の電極層）25 となる ITO 膜（厚さ：約 0.1 μm ）をスパッタ法で形成した。最後に、取りだし電極 26 となる NiCr 膜と Al 膜との積層膜を、シャドウマスクを用いた電子ビーム蒸着法で形成した。このようにして、実施形態 2 の太陽電池を製造した。

【0071】

実施例 3 では、スパッタ法の種類によって酸化物層 24 の成膜速度がどのように変化するかを評価した。具体的には、上述した直流スパッタ法とは異なり、高周波スパッタ法で $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{O}$ 膜を形成し、その成膜速度を算出した。高周波スパッタ法は、IIb 族元素と IIa 族元素の組成比がほぼ等しい $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{O}$ ($x:y=0.9:0.1$) の酸化物焼結体をターゲットに用いて行い、 $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{O}$ 膜（膜厚 0.1 μm ）を形成した。印加する電力は、上述した直流スパッタ法と同じとした。その結果、導電性を有する $\text{Zn}_x\text{Mg}_y\text{Al}_z\text{O}$ 焼結体ターゲットを用いて直流スパッタ法で酸化物薄膜を形成する場合、高周波スパッタ法に比べて成膜速度が 7 倍速かった。従って、直流スパッタ法を用いることによって、太陽電池の製造工程の高速化が可能である。

【0072】

実施例 3 の太陽電池と比較例の太陽電池の特性を疑似太陽光（100 mW/cm² の光強度）を用いて測定した。比較例の太陽電池は、酸化物層 24 を除いて実施例 3 の太陽電池と同じであり、酸化物層 24 の代わりに ZnO 膜（厚さ：0.1 μm ）を用いた。この ZnO 膜は、高周波スパッタ法によって形成した。実施例 3 の太陽電池では、開放電圧 $V_{oc}=0.583\text{ V}$ 、短絡電流密度 $J_{sc} =$

36.6 mA/cm²、曲線因子 $FF = 0.683$ 、で変換効率 14.6% が得られた。これに対し、従来の太陽電池では開放電圧 $V_{oc} = 0.399$ V、短絡電流密度 $J_{sc} = 36.3$ mA/cm²、曲線因子 $FF = 0.488$ 、で変換効率 7.1% であった。 $Zn_xMg_yAl_zO$ 膜を用いることにより、CIGS 膜との伝導帯レベルの整合がとれるため、 $Zn_xMg_yAl_zO$ 膜と CIGS: Zn 層との界面での再結合が減少し、開放電圧と曲線因子が増加した。

【0073】

本発明によれば、IIa 族元素と IIb 族元素と IIIb 族元素の組成比を変化させることによって、酸化物薄膜の伝導帯レベルを制御することが可能である。そのため、光吸収層となる半導体薄膜、たとえば CIGS 膜あるいは第 2 の半導体層 CIGS: Zn と窓層との間で、伝導帯レベルの整合を図ることができるため、界面での再結合が減少する。従って、本実施例に示すような IIa 族元素と IIb 族元素と IIIb 族元素を含む酸化物薄膜を用いることによって、高い変換効率を示す太陽電池が得られる。

【0074】

以上、本発明の実施の形態について例を挙げて説明したが、本発明は、上記実施の形態に限定されず本発明の技術的思想に基づき他の実施形態に適用することができる。

【0075】

たとえば、上記実施例では、Ib 族元素と IIIb 族元素と VIb 族元素とを含む半導体を光吸収層に用いた太陽電池の一例について示した。しかし、これに限らず、たとえば、pin 接合アモルファス Si 太陽電池と pin 接合微結晶 Si 太陽電池とが積層された太陽電池において、アモルファス Si 太陽電池と微結晶 Si 太陽電池とを繋ぐ透明中間層に本発明の酸化物薄膜を用いることができる。この場合、光励起した電子がアモルファス Si から微結晶 Si へと流れるため、透明中間層として適度な導電率が必要であり、本発明の酸化物薄膜は導電率が制御できることから好適である。特に、微結晶 Si 太陽電池に赤外光を多く入射させるために、自由キャリア吸収による赤外光の減衰を抑制する必要がある、適度なキャリア濃度に制御できる本発明の酸化物薄膜は好適である。さらに、透明中間

層は禁制帯幅が広いことが要求されるが、本発明の酸化物薄膜は、II a 族元素と II b 族元素と III b 族元素の組成比を変化させることによって禁制帯幅を拡大できることから好適である。

【0076】

【発明の効果】

以上説明したように、本発明で用いられる酸化物薄膜は、II a 族元素と II b 族元素と III b 族元素の組成比を変化させることによって、その導電率（キャリア濃度）や禁制帯幅を制御できる。従って、所望のキャリア濃度と禁制帯幅が必要とされる薄膜、すなわち電子デバイスの薄膜の材料として好適である。このような酸化物薄膜を用いることによって、特性が高い電子デバイスが得られる。特に、この酸化物薄膜を太陽電池の窓層として用いる場合、光吸収層となる半導体層と、光吸収層となる半導体層と窓層との間で伝導帯レベルを整合させることができるため、高いエネルギー変換効率を有する太陽電池を提供できる。さらに、本発明の電子デバイスの製造方法によれば、本発明で用いられる酸化物薄膜を容易に形成できる。特に、スパッタガスの構成比（流量比）を変化させることによって、酸化物薄膜の導電率（キャリア濃度）等を精密に制御できる。さらに、導電性を有する酸化物焼結体ターゲットを用いることによって、直流スパッタ法による酸化物薄膜の製造が可能となり、酸化物薄膜を高速で形成することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】 $Zn_{1-x}Mg_xO$ 膜のバンド構造と Mg の含有率 x との関係を示す図である。

【図2】 本発明の太陽電池の一例を示す断面図である。

【図3】 本発明の製造方法で形成された $Zn_xMg_yAl_zO$ 膜のシート抵抗と、成膜時の O_2 ガスと Ar ガスの流量比 (O_2/Ar) との関係を示すグラフである。

【図4】 ターゲットに添加した Ga_2O_3 のモル比と形成された $Zn_xMg_yGa_zO$ 膜の導電率および禁制帯幅との関係を示すグラフである。

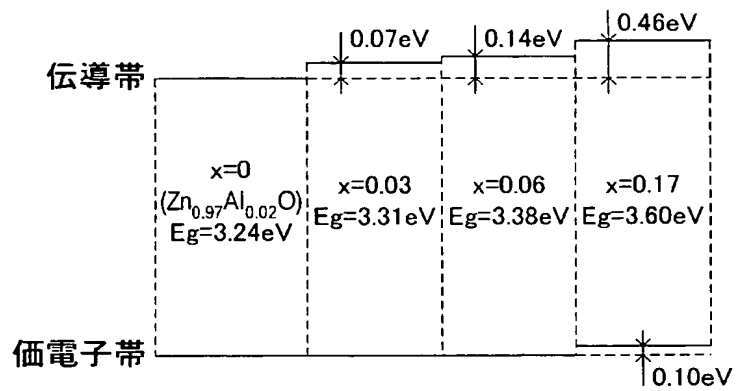
【図5】 本発明の太陽電池の他の一例を示す断面図である。

【符号の説明】

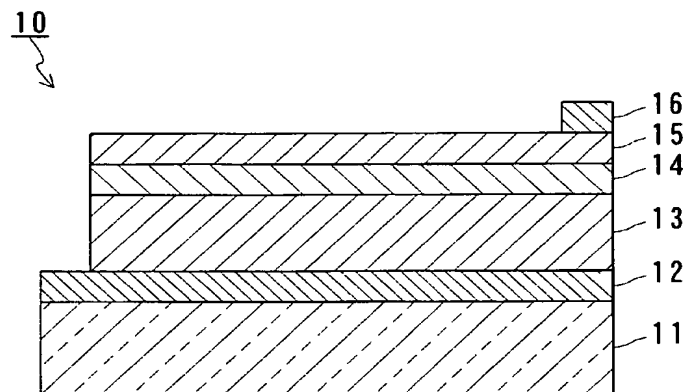
- 1 0、2 0 太陽電池
- 1 1、2 1 基板
- 1 2、2 2 裏面電極（第 1 の電極層）
- 1 3、2 3 半導体層（光吸収層）
- 2 3 b 第 2 の半導体層
- 1 4、2 4 酸化物層
- 1 5、2 5 透明導電膜（第 2 の電極層）
- 1 6、2 6 取り出し電極

【書類名】 図面

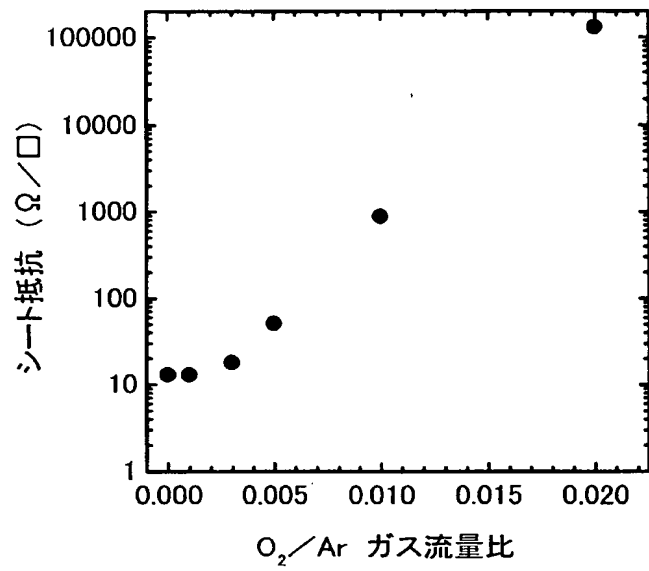
【図 1】



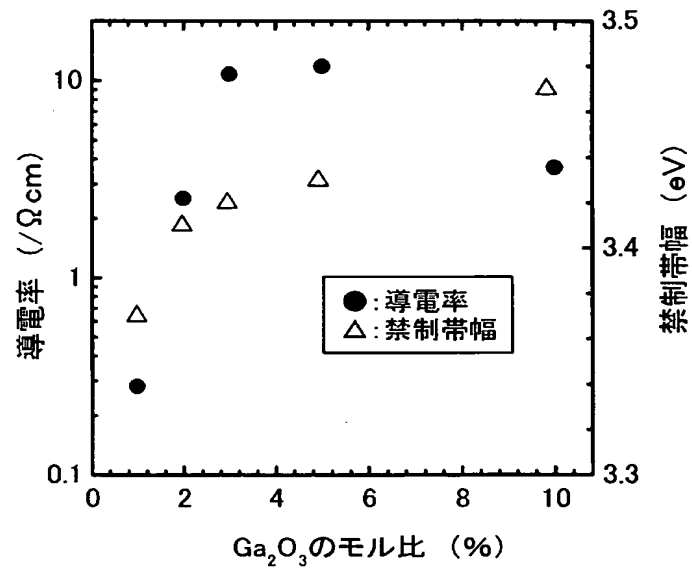
【図 2】



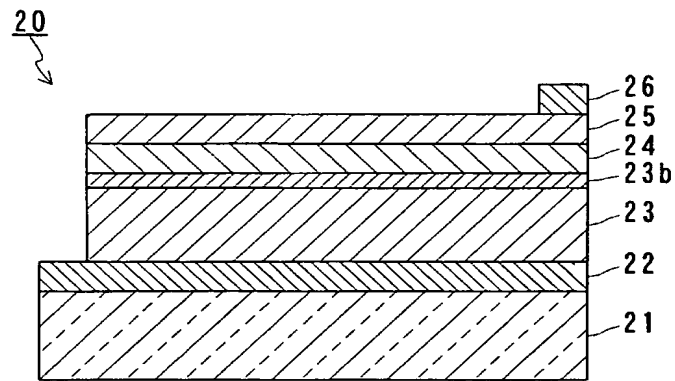
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 新規な酸化物層を備える電子デバイスおよびその製造方法を提供する。

【解決手段】 酸化物層を備える電子デバイスであって、酸化物層が、II a 族元素とII b 族元素とIII b 族元素とを含む酸化物からなる。たとえば、第1の電極層である裏面電極11と、透光性の第2の電極層である透明導電膜15と、裏面電極11と透明導電膜15との間に配置され光吸収層として機能する半導体層13とを備え、半導体層13と透明導電膜15との間に配置された上記酸化物層14を備える太陽電池に適用が可能である。

【選択図】 図1

特願 2 0 0 2 - 3 2 2 4 2 7

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[0 0 0 0 0 5 8 2 1]

1. 変更年月日

1 9 9 0 年 8 月 2 8 日

[変更理由]

新規登録

住 所

大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地

氏 名

松下電器産業株式会社